

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-087306

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
C23F 1/08  
C23G 3/00  
F26B 5/02  
H01L 21/027

(21)Application number : 09-248672

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 12.09.1997

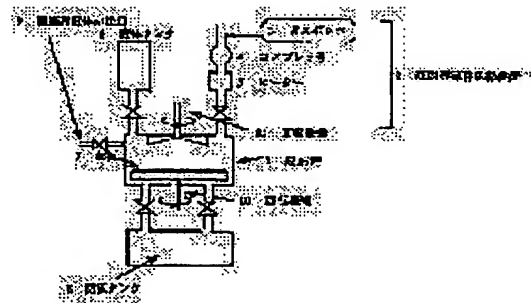
(72)Inventor : IKUTSU HIDEO

## (54) SUPERCRITICAL DRYING EQUIPMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable uniform cleaning, etching, development and drying processing with a supercritical liquid in the same reaction bath, by connecting a supercritical liquid supply unit with a stirring reaction bath and carrying out supercritical drying in the same bath.

**SOLUTION:** When an etching solution and a developer solution are introduced from a liquid tank 6 into a reaction bath 1 for setting a substrate 7 after cleaning, the inner liquid is prevented from staying at a particular part by a rotating mechanism 10, and uniform cleaning and development can be carried out. After a rinse solution is introduced from the liquid tank 6 and rinse processing is carried out, a supercritical liquid is fed from a gas cylinder 3 while the rinse solution is emitted. Thus, the rinse solution is replaced by the supercritical liquid. The supercritical liquid can be adjusted by compressing liquid carbon dioxide filled in the gas cylinder 3 and heating the compressed liquid carbon dioxide by a heater 5. After the liquid carbon dioxide is introduced and sufficiently replaces the rinse solution, the inside of the reaction bath 1 is heated to 31.4° C or higher and the internal pressure is set at 70 atm. Thus, the carbon dioxide falls into a critical state. After that, the gas is emitted.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The super-criticality dryer characterized by providing the following The reaction vessel which holds a substrate The liquid tank which stores a medical fluid The super-criticality liquid feeder which supplies a super-criticality liquid to the aforementioned reaction vessel A churning means to agitate at least one medical fluid introduction means to be prepared in the aforementioned reaction vessel and to introduce the medical fluid from the aforementioned liquid tank, the eccrisis means of a medical fluid prepared in the aforementioned reaction vessel, the exhaust port of the aforementioned super-criticality liquid, and the liquid of the aforementioned reaction vessel

[Claim 2] The aforementioned churning means is a super-criticality dryer according to claim 1 characterized by the thing of a rotation means to rotate an impeller within the aforementioned reaction vessel, or a rotation means to rotate the aforementioned semiconductor substrate for which it has either at least.

[Claim 3] The aforementioned churning means is a super-criticality dryer according to claim 1 characterized by having the rocking mechanism in which the aforementioned reaction vessel itself is made to rock at least.

[Claim 4] The aforementioned churning means is a super-criticality dryer according to claim 1 characterized by having an ultrasonic-cleaning mechanism by the ultrasonic vibrator.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the dryer used for the dryness in the development process for forming washing of a semiconductor substrate, etching, or a detailed pattern.

[0002]

[Description of the Prior Art] Detailed-ization of the pattern in LSI manufacture comes to be notably promoted with large-scale-izing of MOSLSI in recent years, and formation of a detailed pattern whose width of face cuts 100nm comes to be possible recently. For this reason, a large, the aspect ratio of a pattern, i.e., the proportion of height opposite width of face, pattern comes to form.

[0003] Such pattern formation is made through each process of washing → rinse washing (rinsing) → dryness after construction of etching, and, on the other hand, also in the \*\* resist pattern by masking processing of a substrate, the aspect ratio is high inevitably. Molecular weight and the molecular structure change with exposure, and a resist is a macromolecule thin film patternized by the dissolution-rate difference of the exposure section and the unexposed section by being immersed in a developer as the result. Also in this case, dryness is performed through processing by the rinse after development.

[0004] The phenomenon of the failure by the pattern is seen as a big trouble at the time of the dryness in this detailed pattern formation. It is based on the bending force 16 which acts on a pattern 13 by the pressure differential with the air 15 of the rinse 14 which remained between the pattern 13 and the pattern 13 at the time of dryness of a substrate as it was the phenomenon of appearing much more notably by the pattern 13 which arises with dryness of a rinse as this shows drawing 4 , and has an especially high aspect ratio and was theoretically shown in drawing 5 , and the exterior.

[0005] Depending for the size of this bending force 16 on the surface tension of a rinse 14 is reported (an applied physics letter, 66 volumes, 2655 pages – 2657 pages). And since this bending force 16 not only topples the resist pattern 13, but has the force to the extent that distortion is also given to pattern 13 the very thing, such as silicon, it is important for the problem of the surface tension of this rinse 13.

[0006] What is necessary is just to dry solution of this problem using a rinse with small surface tension. For example, although the surface tension of water is about 72 dyn/cm, in a methanol, it becomes about 23 dyn/cm and the direction dried after carrying out methanol substitution of the water rather than the dryness from water can suppress the falling grade small. furthermore, since surface tension will exist even if it makes it small, although it is effective to use perphloro carbon with the surface tension of 20 or less dyn/cm, and some effect is in the falling reduction, the solution in question becomes possible, when surface tension uses use of the rinse of zero, i.e., a super-criticality liquid, in order not to become but to solve a surface tension problem fundamentally — it is a thing

[0007] Although a super-criticality liquid has the solvent power which is equal to a liquid, surface tension and viscosity show the property near a gas. Therefore, if it dries by the super-critical

state, the influence of surface tension can be disregarded, PA evening-N will fall, and a phenomenon will be produced at all. Generally, while a carbon dioxide has the low critical point (7.3MPa, 304K), since it is chemically stable, using for dryness of the sample for organism sample observation as a super-criticality liquid is known.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is more more effective to carry out at least, replacing washing, etching, development, and the liquid that used from a rinse to the dryness with a super-criticality liquid at the last process within the same medical fluid tub further, when using such a super-criticality liquid for the development process of washing of a semiconductor substrate, etching, and a resist pattern. The reason is that it can prevent drying at the time of movement to each medical fluid tub at the time of processing by the separate medical fluid tub.

[0009] However, although it was required to \*\*\*\* a medical fluid in order to have performed washing and the development efficiently, the churning function was not attached to the super-criticality dryer aiming at originally drying, without giving a damage to an organism sample as much as possible at all. Therefore, although super-criticality dryness was completed when the conventional super-criticality dryer was diverted to processing of a semiconductor, it had the trouble that neither washing nor processing called development could be performed uniformly. In this invention, if the equipment for performing each process of uniform washing, etching, and development and dryness down stream processing with a super-criticality liquid by the reaction-of-identity tub is offered and it says still more directly, it aims at offering the super-criticality dryer of the semiconductor substrate which has a churning function.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, this invention tends to offer the high-pressure processor of the semiconductor substrate which has a churning function. That is, as a means to agitate, (1) liquid (a penetrant remover, an etching reagent, a developer, or rinse) or a substrate is agitated directly.

[0011] (2) Agitate a liquid indirectly by rotating or rocking the reaction vessel itself.

[0012] (3) Agitate a liquid using supersonic oscillation.

[0013] By the above-mentioned churning means, since uniform and smooth washing, etching, development, and rinse processing can be performed, a good pattern can be offered. Furthermore, formation of the falling detailed pattern which is not is attained by performing super-criticality dryness within the same tub.

[0014]

[Embodiments of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained based on a drawing.

<Gestalt 1 of operation> Drawing 1 is drawing showing the gestalt 1 of operation of the super-criticality dryer of this invention. The gestalt of this operation is equipment based on the above (1). The substrate 7 of a processing object is held in the reaction vessel 1, and the liquid tank 6 which supplies a penetrant remover, an etching reagent, a developer, or a rinse, and the super-criticality liquid feeder 2 are arranged in the upper part of a reaction vessel 1. The super-criticality liquid feeder 2 is equipped with the chemical cylinder 3 which stores a super-criticality liquid, a compressor 4, and a heater 5. Although it has rolling-mechanism 10a which has an impeller for agitating a liquid, and rolling-mechanism 10b which rotates a substrate 7 in the reaction vessel 1, you may have one of rolling mechanisms. Moreover, under the reaction vessel 1, it has the waste fluid tank 8.

[0015] With a medical fluid introduction means according to claim 1, the introductory pipe and valve from the liquid tank 6 of drawing 1 are equivalent to this, and the quantity which can introduce at least one of a penetrant remover, an etching reagent, a developer, or the rinses is required. The eccrisis means of a medical fluid prepared in the reaction vessel contains an introductory pipe and a valve similarly.

[0016] If a penetrant remover, an etching reagent, and a developer are introduced in the reaction vessel 1 to which the substrate 7 was set from the liquid tank 6, an internal liquid can perform smooth and uniform washing and development by rolling mechanisms 10a and 10b, without piling up in the aliquot. Although the size of a reaction vessel 1 is determined by the size of a

substrate 7, when applying to 100mm substrate, it has the bore of 200mm, and a height of 40mm – 50mm in general, and the axial rotational frequency of rolling mechanisms 10a and 10b is 500rpm – 1000rpm.

[0017] A super-criticality liquid is introduced from a chemical cylinder 3, discharging a rinse 14, after introducing a rinse 14 from the liquid tank 6 and performing rinse processing, and a super-criticality liquid replaces a rinse 14. A super-criticality liquid can be adjusted by heating the liquid 2 carbonic-acid carbon with which the chemical cylinder 3 was filled up at compression and a heater 5 by the compressor 4. On the other hand, even if it does not introduce the liquid beforehand held in this case at the super-critical state, you may make it the critical state into equipment. That is, after introducing a liquid carbon dioxide and replacing a rinse 14 enough for example, a carbon dioxide will be in the super-critical state by warming the inside of a reaction vessel 1 at 31.4 degrees C or more, and making an internal pressure into 70 atmospheric pressure. Then, if atmosphere is discharged gently, super-criticality dryness will be attained.

[0018] <Gestalt 2 of operation> Drawing 2 is drawing showing the gestalt 2 of operation of the super-criticality dryer of this invention. The gestalt of this operation is equipment based on the above (2). The interior of a reaction vessel 1 and each part composition of those other than rocking mechanism 11 are proportionate to the gestalt 1 of operation, and the gestalt of this operation equipped the lower part of a reaction vessel 1 with the rocking mechanism 11, and has given about 50 – 60 rocking [ /minute ] movement in the direction of arrow A-A in general to reaction-vessel 1 the very thing. The gestalt of this operation is suitable structure when there is a possibility that the sealant of a rotating part may be corroded by a penetrant remover and the developer.

[0019] <Gestalt 3 of operation> Drawing 3 is drawing showing the gestalt 3 of operation of the super-criticality dryer of this invention. The gestalt of this operation is equipment based on the above (3). The gestalt of this operation is effective structure when connection of the rolling mechanisms 10a and 10b shown in drawing 1 is difficult, has equipped the reaction vessel 1 with the ultrasonic vibrator 12, and agitates by moving the liquid which is piling up in the front face of a substrate 7 by 500Hz – 1MHz supersonic oscillation in general.

[0020] The concrete example using the gestalt 3 of the gestalt 1 of the above-mentioned implementation – operation is shown below.

<Example 1> The silicon substrate 7 in which the oxide-film pattern was formed is set in a reaction vessel 1, KOH solution is introduced, etching is constructed and rinsed to silicon, and a silicon pattern is formed. After introducing ethanol and replacing water in a reaction vessel 1 furthermore, and it introduces a super-criticality carbon dioxide and super-criticality 2 carbonic-acid carbon replaces ethanol completely, a super-criticality carbon dioxide is made to discharge gently, and a substrate 7 is dried. Consequently, the pattern of the falling silicon of good 20nm width of face which is not can be obtained.

[0021] <Example 2> A pattern is drawn using an electron beam lithography to positive form resist ZEP-520 (marketing) thin film formed on the silicon substrate 7. After this, a developer isoamyl acetate and rinse processing by 2-propanol are performed, introducing a substrate 7 in a reaction vessel 1, and agitating it. After it introduces a super-criticality carbon dioxide and a super-criticality carbon dioxide replaces 2-propanol completely, a super-criticality carbon dioxide is made to discharge gently, and a substrate 7 is dried. Consequently, the falling resist pattern of 30nm width of face which is not can be formed.

[0022]

[Effect of the Invention] While good washing, etching, and development are attained by using the super-criticality dryer made to connect a churning reaction vessel with a super-criticality liquid feeder by operation of this invention, dryness without the failure by the pattern can be performed. A detailed pattern with the good result can be formed, as a result a detail and a high accumulation device can be obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the super-criticality dryer of the gestalt 1 of operation of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the super-criticality dryer of the gestalt 2 of operation of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the super-criticality dryer of the gestalt 3 of operation of this invention.

[Drawing 4] It is the \*\* type view in which a semiconductor pattern's falling on and showing a phenomenon.

[Drawing 5] It is the \*\* type view showing the principle of drawing 4 .

[Description of Notations]

- 1 — Reaction vessel
- 2 — Super-criticality liquid feeder
- 3 — Chemical cylinder
- 4 — Compressor
- 5 — Heater
- 6 — Liquid tank
- 7 — Substrate
- 8 — Waste fluid tank
- 9 — Super-criticality liquid exhaust port
- 10a, 10b — Rolling mechanism
- 11 — Rocking mechanism
- 12 — Vibrator
- 13 — Pattern
- 14 — Rinse
- 15 — Air
- 16 — Bending force

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-87306

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	3 5 1	H 0 1 L 21/304 3 5 1 Z
C 2 3 F 1/08		C 2 3 F 1/08
C 2 3 G 3/00		C 2 3 G 3/00 Z
F 2 6 B 5/02		F 2 6 B 5/02
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 7 0
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-248672

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月12日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 生津 英夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 純之助 (外2名)

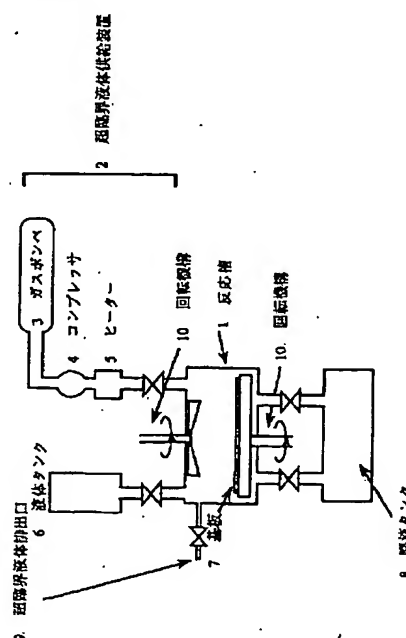
(54) 【発明の名称】 超臨界乾燥装置

(57) 【要約】

【課題】 洗浄、エッチング、および現像が可能で、パターン倒れ現象を起すことのない超臨界乾燥装置。

【解決手段】 攪拌機能を有する回転機構10a、10bにより、洗浄、エッチング、現像の各工程と、超臨界液体供給装置2からの超臨界液体導入による乾燥処理工程とを同一反応槽1内で行う。

(図1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板を収容する反応槽と、  
薬液を貯留する液体タンクと、  
超臨界液体を前記反応槽に供給する超臨界液体供給装置と、  
前記反応槽に設けられ前記液体タンクからの薬液を導入する少なくとも1つの薬液導入手段と、  
前記反応槽に設けられた薬液の排出手段と、  
前記超臨界液体の排出口と、  
前記反応槽の液体を攪拌する攪拌手段を備えることを特徴とする超臨界乾燥装置。

【請求項2】前記攪拌手段は、前記反応槽内で攪拌翼を回転させる回転手段、若しくは前記半導体基板を回転させる回転手段の少なくとも何れか一方を有することを特徴とする請求項1記載の超臨界乾燥装置。

【請求項3】前記攪拌手段は、少なくとも前記反応槽自体を揺動させる揺動機構を有することを特徴とする請求項1記載の超臨界乾燥装置。

【請求項4】前記攪拌手段は、超音波振動子による超音波洗浄機構を有することを特徴とする請求項1記載の超臨界乾燥装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板の洗浄、エッチング、若しくは微細パターンを形成するための現像工程における乾燥に使用する乾燥装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年MOSLSIの大規模化に伴い、LSI製造におけるパターンの微細化が顕著に推進されるようになり、最近幅が100nmを切るような微細パターンの形成が可能となるに至っている。このため、パターンのアスペクト比、すなわち高さ対幅の寸法比の大きいパターンが形成されるようになりつつある。

【0003】このようなパターン形成は、エッチングの施工後、洗浄→リンス洗浄（水洗）→乾燥の各工程を経てなされ、一方、基板のマスキング加工によるレジストパターンも、必然的にアスペクト比が高くなっている。レジストとは、露光により分子量、分子構造が変化し、その結果として、現像液に浸漬することによる露光部と未露光部との溶解速度差によって、パターン化される高分子薄膜のことである。この場合も現像後リンス液による処理を経て乾燥が行われる。

【0004】この微細パターン形成における乾燥時の大きな問題点として、パターン倒れという現象がみられる。これは図4に示すように、リンス液の乾燥に伴って生じ、特に、高いアスペクト比をもつパターン13では一層顕著に現れる現象であって、原理的には、図5に示すように、基板の乾燥時にパターン13とパターン13の間に残留したリンス液14と、外部の空気15との圧

力差により、パターン13に作用する曲げ力16によるものである。

【0005】この曲げ力16の大きさは、リンス液14の表面張力に依存することが報告されている（アブライド・フィジックス・レター、66巻、2655頁～2657頁）。そして、この曲げ力16は単にレジストパターン13を倒すだけでなく、シリコン等のパターン13自体にも歪みを与えるほどの力を有するため、このリンス液13の表面張力の問題は重要となっている。

【0006】この問題の解決は、表面張力の小さいリンス液を用いて乾燥すればよい。例えば、水の表面張力は約72dyn/cmであるが、メタノールでは約23dyn/cmとなり、水からの乾燥よりも水をメタノール置換した後に乾燥する方が、倒れの程度を小さく抑えることができる。さらには、20dyn/cm以下の表面張力を持つパーフロロカーボンを使用することは効果的であるが、たとえ僅かにしても表面張力が存在するから、倒れの低減に若干の効果があるとはいえ問題の解決策とはならず、表面張力問題を根本的に解決するには、表面張力がゼロのリンス液の使用、すなわち、超臨界液体を使用することによって可能となるものである。

【0007】超臨界液体は液体に匹敵する溶解力を有するが、表面張力、粘度は気体に近い性質を示す。従って、超臨界状態で乾燥すれば、表面張力の影響を無視することができ、パターンの倒れ現象は全く生じないことになる。一般に、二酸化炭素は低い臨界点（7.3MPa、304K）を有すると共に、化学的に安定であるため、超臨界液体として生物試料観察用試料の乾燥に用いることが知られている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような超臨界液体を半導体基板の洗浄やエッチング、レジストパターンの現像工程に用いる場合、少なくとも、洗浄やエッチング、現像、さらに、リンスから超臨界液体による乾燥までを同一薬液槽内で、前工程で使用した液を置換しながら行った方がより効果的である。その理由は、別々の薬液槽で処理を行った場合の各薬液槽への移動時に乾燥するのを防止することができるからである。

【0009】しかしながら、効率よく洗浄や現像処理を行うには、薬液を攪拌することが必要であるが、本来、できるだけ生物試料にダメージを与えずに乾燥を行なうことを目的とする超臨界乾燥装置には、攪拌機能は全く付設されていなかった。従って、従来の超臨界乾燥装置を半導体の処理に転用する場合には、超臨界乾燥はできけれども、洗浄や現像という処理は均一に行うことができないという問題点を有していた。本発明では、均一な洗浄、エッチング、現像の各工程と、超臨界液体による乾燥処理工程とを、同一反応槽で行うための装置を提供するもので、さらに端的に言えば、攪拌機能を有する半導体基板の超臨界乾燥装置を提供することを目的とし

ている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明は、攪拌機能を有する半導体基板の高圧処理装置を提供しようとするものである。すなわち、攪拌を行う手段としては、

（1）液体（洗浄液、エッチング液、現像液またはリンス液）若しくは基板を直接的に攪拌する。

【0011】（2）反応槽自体を回転若しくは揺動することにより間接的に液体を攪拌する。

【0012】（3）超音波振動を利用して液体を攪拌する。

【0013】上記の攪拌手段により、均一でスムーズな洗浄、エッチング、現像およびリンス処理を行うことができるので、良好なパターンを提供することができる。さらには、同一槽内で超臨界乾燥を行うことにより、倒れのない微細なパターンの形成が可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基

いて説明する。  
 〈実施の形態1〉図1は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態1を示す図である。本実施の形態は上記（1）に基づく装置である。反応槽1内には、処理対象の基板7が収容されており、洗浄液、エッチング液、現像液若しくはリンス液などを供給する液体タンク6と、超臨界液体供給装置2が反応槽1の上部に配設されている。超臨界液体供給装置2は、超臨界液体を貯留するガスボンベ3、コンプレッサ4、ヒータ5を備える。反応槽1内には、液体を攪拌するための攪拌翼を有する回転機構10aと、基板7を回転させる回転機構10bを備えているが、何れか一方の回転機構を有するものであってもよい。また、反応槽1の下方には廃液タンク8を有する。

【0015】請求項1記載の薬液導入手段とは、例えば、図1の液体タンク6からの導入管と弁がこれに相当し、洗浄液、エッチング液、現像液若しくはリンス液の少なくとも1つを導入可能な数量を要する。反応槽に設けられた薬液の排出手段は同様に導入管と弁を含むものである。

【0016】液体タンク6から基板7がセットされた反応槽1内に洗浄液、エッチング液、現像液を導入すると、回転機構10a、10bにより、内部液体は一定部分に滞留することなく、スムーズで均一な洗浄、現像を行うことができる。反応槽1の大きさは、基板7のサイズによって決定されるが、100mm基板に適用する場合は、概ね内径200mm、高さ40mm～50mmを有し、回転機構10a、10bの軸回転数は500rpm～1000rpmである。

【0017】液体タンク6からリンス液14を導入してリンス処理を行ったのち、リンス液14を排出しながらガスボンベ3から超臨界液体を導入して、リンス液14

を超臨界液体によって置換する。超臨界液体は、例えば、ガスボンベ3に充填された液体二酸化炭素をコンプレッサ4で圧縮、ヒータ5で加熱することにより調整することができる。一方、この場合予め超臨界状態に保持された液体を導入しなくても、装置内において臨界状態にしてもよい。すなわち、例えば、液体二酸化炭素を導入してリンス液14を十分置換した後、反応槽1内を31.4℃以上に加熱し内部圧力を70気圧にすることにより、二酸化炭素は超臨界状態になる。その後、緩やかにガス体を排出すれば超臨界乾燥が可能となる。

【0018】〈実施の形態2〉図2は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態2を示す図である。本実施の形態は上記（2）に基づく装置である。本実施の形態は、反応槽1の内部、および揺動機構11以外の各部構成は、実施の形態1に準じており、反応槽1の下部に揺動機構11を備え、反応槽1自体に対し、矢印A-A方向に概ね50～60回/分程度の揺動運動を付与している。本実施の形態は、回転部分のシール材が洗浄液や現像液で腐食されるおそれのある場合に好適な構造である。

20 【0019】〈実施の形態3〉図3は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態3を示す図である。本実施の形態は上記（3）に基づく装置である。本実施の形態は、図1に示す回転機構10a、10bの接続が困難な場合に有効な構造であって、超音波振動子12を反応槽1に装着しており、概ね500Hz～1MHzの超音波振動によって基板7の表面に滞留している液体を移動させ攪拌を行う。

【0020】上記実施の形態1～実施の形態3を用いた具体的な実施例を以下に示す。

30 〈実施例1〉酸化膜パターンが形成されたシリコン基板7を反応槽1内にセットし、KOH水溶液を導入してシリコンにエッチングを施工し、水洗してシリコンパターンを形成する。さらに反応槽1内にエタノールを導入して水を置換してから、超臨界二酸化炭素を導入してエタノールを完全に超臨界二酸化炭素で置換した後、緩やかに超臨界二酸化炭素を排出させ基板7の乾燥を行う。この結果、倒れのない良好な20nm幅のシリコンのパターンを得ることができる。

40 【0021】〈実施例2〉シリコン基板7上に形成したポジ形レジストZEP-520（市販）薄膜に対して電子線露光を用いてパターンを描画する。こののち、基板7を反応槽1内に導入し、攪拌しながら現像液酢酸イソアミル、および、2-プロパノールによるリンス処理を行う。超臨界二酸化炭素を導入し、2-プロパノールを完全に超臨界二酸化炭素によって置換した後、緩やかに超臨界二酸化炭素を排出させ基板7を乾燥する。この結果、倒れのない30nm幅のレジストパターンを形成することができる。

【0022】

50 【発明の効果】本発明の実施により、超臨界液体供給装

置と攪拌反応槽を接続させた超臨界乾燥装置を用いることにより良好な洗浄、エッチング、および現象が可能となるとともに、パターン倒れのない乾燥を行うことができる。その結果良好な微細パターンが形成でき、ひいては微細、高集積デバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図 2】本発明の実施の形態 2 の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図 3】本発明の実施の形態 3 の超臨界乾燥装置を示す図である。

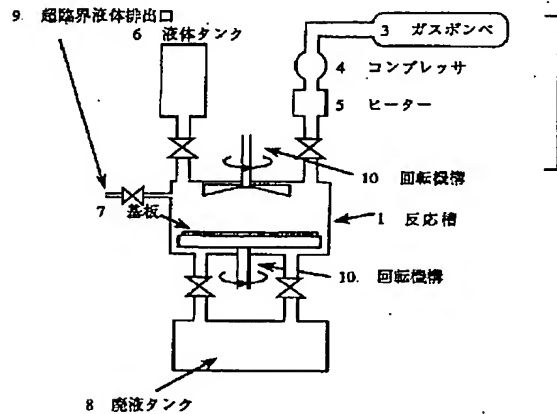
【図 4】半導体パターンの倒れ現象を示す模式図である。

【図 5】図 4 の原理を示す模式図である。

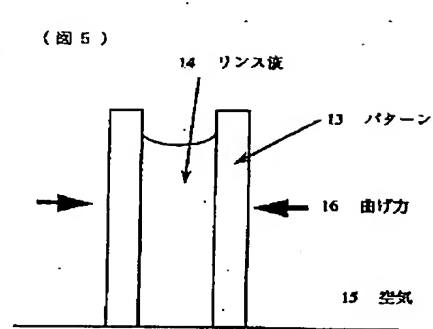
【符号の説明】

- \* 1…反応槽
- 2…超臨界液体供給装置
- 3…ガスボンベ
- 4…コンプレッサ
- 5…ヒーター
- 6…液体タンク
- 7…基板
- 8…廃液タンク
- 9…超臨界液体排出口
- 10 10 a、10 b…回転機構
- 11…揺動機構
- 12…振動子
- 13…パターン
- 14…リンス液
- 15…空気
- \* 16…曲げ力

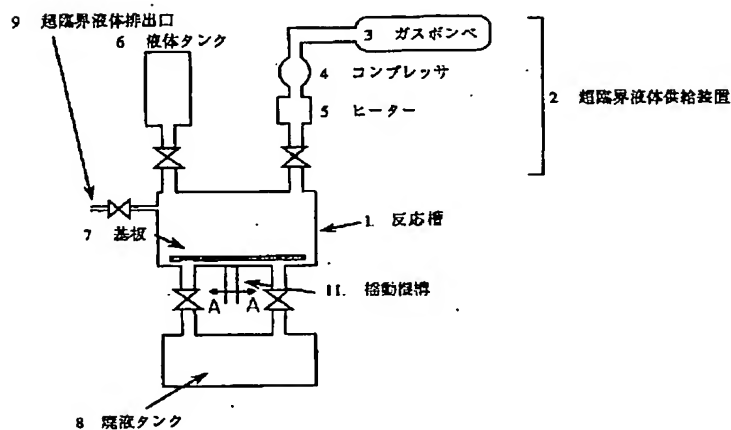
【図 1】



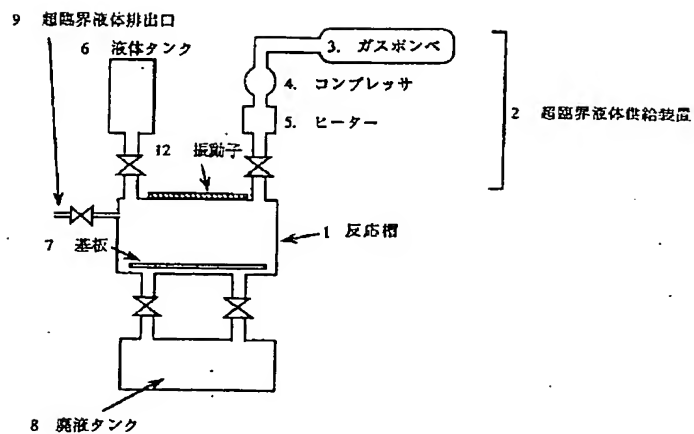
【図 5】



【図 2】



【図3】



(図3)

【図4】

(図4)

